

## 大気圧プラズマによるプラスチックフィルム上薄膜デバイスの 高能率作製技術の開発

Development of highly efficient fabrication process  
of thin film devices on plastic materials using  
atmospheric-pressure plasma

垣内 弘章 (KAKIUCHI HIROAKI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授



### 研究の概要

近年、大気圧プラズマは、減圧プラズマに代わるプラズマ源として注目され、その成膜プロセスへの応用に関する活発な研究が行われている。本研究は、大気圧プラズマを用いた成膜で一般に問題となる基板のダスト汚染を克服することによってSiおよびその化合物の低温高速高品質成膜プロセスを確立し、プラスチックフィルム上へのTFT等の高性能薄膜デバイスの実証を目指す。

研究分野：ものづくり技術

科研費の分科・細目：機械工学（分科）、生産工学・加工学（細目）

キーワード：大気圧プラズマ、低温・高速成膜、電子・電気材料、薄膜トランジスタ

### 1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマ技術を実用化できれば、能率的な薄膜形成が可能になるだけでなく、成膜材料によっては高価な真空排気系が不要となり、デバイス製造コストの削減に関してもメリットは大きい。しかし、実際の応用は主として表面処理や洗浄、エッチング等に限定されている感が否めない。この理由は、一般に大気圧プラズマによる成膜プロセスではダスト（粉）が発生し、高性能な機能薄膜形成は極めて困難と考えられているためである。

### 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が15年以上にわたって独自に積み上げてきた大気圧プラズマ成膜に関する実験的・理論的知見を活用し、微結晶Si (*mc*-Si) およびSiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub>の低温・高速・ダストフリー成膜プロセスを開発するとともに、プラスチックフィルム上へのTFT等の高性能薄膜デバイスの実証を目指す。

### 3. 研究の方法

大気圧プラズマを用いた低温・高速・ダストフリー成膜プロセスを確立するためには、電極システムの開発が最も重要である。したがって、それぞれの成膜材料に適した電極システムを実験と理論（熱流体解析）の両面からのアプローチにより開発し、いかにプラスチック材料に熱的ダメージを与えずに高品質な薄膜を形成できるかを追求する。

### 4. これまでの成果

#### 4.1 電極システムの開発

本研究では、まず、高品質エピタキシャルSiの低温成膜のために開発した多孔質カーボン電極を活用し、*mc*-Siの低温・高速成膜に適した電極システムの開発に取り組んだ。開発した電極システムはガスの局所的吸引機構を備えており、汎用熱流体解析ソフトPHOENICSを活用した吸引口形状最適化の結果、成膜時に電極エッジ部（プラズマ界面）で発生するダストを完全に除去できることが示された。また、電極内部に放熱機構を有しており、大気圧プラズマを間接的に冷却でき、基板への熱負荷を低減できる。しかし、本電極システムを用いて成膜した*mc*-Siを活性層に用いたTFTや薄膜Si太陽電池を試作した結果、十分な電子移動度や変換効率が得られなかった。原因は、形成された*mc*-Si薄膜が、粒界部のパッシベーションの不十分なものであったためである。これは多孔質カーボン電極のガス供給特性に由来する問題であり、結果として多孔質カーボン電極は高品質な*mc*-Siの低温・高速成膜には向かないと判断された。

次に、SiO<sub>2</sub>およびSiN<sub>x</sub>の成膜に多孔質電極が適しているかどうかについて検討した。特に、SiO<sub>2</sub>用には多孔質カーボンを使用できないため、多孔質の金属やアルミナを用いた電極を検討した。その結果、多孔質金属は二次電子放出によるプラズマの局所集中が生じ

やすいことや、多孔質アルミナを用いた電極はガス透過性および洗浄時の耐薬品性の観点から使用できない、といった問題が生じた。

以上の結果を受け、*mc*-Si 成膜のための多孔質カーボン電極に替えて平行平板型電極の開発に着手している。SiO<sub>2</sub>およびSiN<sub>x</sub>の成膜においても、同じ構造の電極システムの活用が有効であると考えている。

#### 4. 2 *mc*-Si の低温・高速成膜

*mc*-Si の低温・高速成膜用に開発した多孔質カーボン電極を用いて成膜検討を行った。まず、基板温度 220°Cにおける検討の結果、基板界面から直接結晶化した（非晶質の初期層が無い）*mc*-Si 薄膜が安定して得られることが分かった。特徴的な点は、H<sub>2</sub>を混合しなくても結晶化度 70%程度の *mc*-Si 薄膜が得られることである。また、成膜温度を 90°Cまで低温化した場合についても、原料 SiH<sub>4</sub>を十分に分解・活性化できるだけの電力を供給すれば結晶化度を維持できることが確認できた。膜厚および結晶性はプラズマ領域内においてほぼ均一であり、成膜速度も最大で約 15 nm/s を得た。さらに、成膜条件を検討した結果、厚さ 0.125 mm の PEN フィルム上に *mc*-Si 薄膜を 2.5 nm/s の成膜速度で形成することに成功した。SiH<sub>4</sub>流量や H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>比等の成膜パラメータを最適化すれば、プラスチックフィルム上においても成膜速度のさらなる向上は十分達成可能と考えられる。

ただし、上述のように、多孔質カーボン電極では高品質 *mc*-Si の成膜が困難であった。ただし、新たに開発を進めている平行平板型電極を用いた検討の結果、完全パーティクルフリー成膜が可能であることはもちろん、高品質な *mc*-Si 成膜を実現できる見通しも得られている。

#### 4. 3 SiO<sub>2</sub>およびSiN<sub>x</sub>の低温・高速成膜

SiO<sub>2</sub>およびSiN<sub>x</sub>に関しては、既に開発済みの高速回転電極を用いて成膜研究を進めた。まず SiO<sub>2</sub>について、原料ガスとして SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>と HMDSO/O<sub>2</sub>を検討した結果、HMDSO/O<sub>2</sub>を用い、水素を混合することにより、基板加熱無しでパーティクルフリーSiO<sub>2</sub>の高速成膜（成膜速度：50~100 nm/s）を達成した。さらに、ポリカーボネートを基板に用いたところ、基板に熱的ダメージを与えずに SiO<sub>2</sub>をコーティングすることに成功した。SiN<sub>x</sub>に関しては、経時劣化の無い膜を基板加熱無しで、しかも 100 nm/s 以上の非常に速い成膜速度で形成することに成功した。得られた SiN<sub>x</sub>薄膜の緩衝フッ酸溶液によるエッチング速度は最小で 28 nm/min で、Si の熱酸化膜（100 nm/min）よりも緻密性に優れており、デバイスの保護膜や絶縁膜として応用できると考えられる。

#### 5. 今後の計画

平行平板型電極システムを用い、100°C以下でも高性能デバイスの作製が可能な特性を有する *mc*-Si を高速成膜する条件を明らかにする。また、TFT 等を試作し、平行平板型電極システムの性能評価を行う。

一方、SiO<sub>2</sub>およびSiN<sub>x</sub>についても *mc*-Si 成膜と同様の電極システムを用い、プラスチック基板上への SiO<sub>2</sub>や SiN<sub>x</sub>の低温・高速・高品質成膜を実現する。

以上の結果を総合し、最終的に PEN フィルム等のプラスチック基材上への TFT や薄膜 Si 太陽電池の実証を目指す。

#### 6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

- [1] K. Nakamura, Y. Yamaguchi, K. Yokoyama, K. Higashida, H. Ohmi, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, Room-Temperature Formation of Low Refractive Index Silicon Oxide Films Using Atmospheric-Pressure Plasma, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, pp. 2851–2855 (2011).
- [2] H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Nakamura, Y. Yamaguchi, and K. Yasutake, Room-Temperature Silicon Nitrides Prepared with Very High Rates (>50 nm/s) in Atmospheric-Pressure Very High-Frequency Plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.* **30**, pp. 579–590 (2010).
- [3] H. Kakiuchi, H. Ohmi, Y. Yamaguchi, K. Nakamura, and K. Yasutake, Low refractive index silicon oxide coatings at room temperature using atmospheric-pressure very high-frequency plasma, *Thin Solid Films* **519**, pp. 258–262 (2010).
- [4] H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Ouchi, K. Tabuchi, and K. Yasutake, Microcrystalline Si films grown at low temperatures (90–220 °C) with high rates in atmospheric-pressure VHF plasma, *J. Appl. Phys.* **106**, pp. 013521 1–6 (2009).
- [5] H. Kakiuchi, H. Ohmi, R. Inudzuka, K. Ouchi, and K. Yasutake, Enhancement of film-forming reactions for microcrystalline Si growth in atmospheric-pressure plasma using porous carbon electrode, *J. Appl. Phys.* **104**, pp. 053522 1–8 (2008).

他 3 報

その他、著書 5、産業財産権出願 2、招待講演 2、国際会議および国内学会での発表多数

ホームページ等

<http://www-ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp/jpn/index.html>